

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-515655

(P2003-515655A)

(43) 公表日 平成15年5月7日 (2003.5.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 K 11/59	C Q H	C 0 9 K 11/59	C Q H 4 H 0 0 1
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	C 5 F 0 4 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2001-541144(P2001-541144)
 (86) (22) 出願日 平成12年11月30日 (2000.11.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年7月27日 (2001.7.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP00/12046
 (87) 国際公開番号 WO01/040403
 (87) 国際公開日 平成13年6月7日 (2001.6.7)
 (31) 優先権主張番号 99123747.0
 (32) 優先日 平成11年11月30日 (1999.11.30)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CA, CN, HU, JP, KR, US

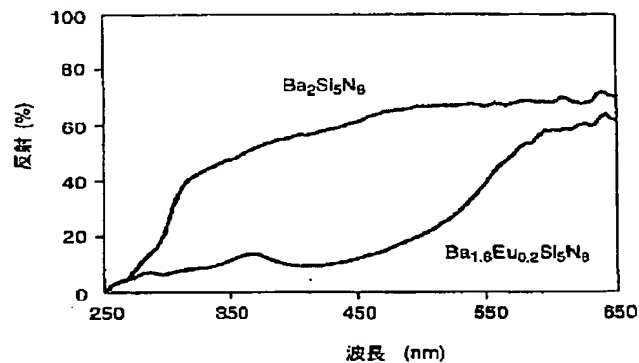
(71) 出願人 オスラム オプト セミコンダクターズ
 ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテ
 ル ハフツング
 Osram Opto Semikond
 uctors GmbH
 ドイツ連邦共和国 レーゲンスブルク ヴ
 ェルナーヴェルクシュトラッセ 2
 (72) 発明者 ベルト ブラウネ
 ドイツ連邦共和国 フェルクリンゲン ゲ
 ルハルトシュトラッセ 146
 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黄色から赤色を放射する蛍光体を用いる光源

(57) 【要約】

光源は、ニトリドシリケートタイプ $M_x Si_y N_z : Eu$ [ここで、Mは基Ca、Sr、Baの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属であり、かつ $z = 2/3x + 4/3y$ である] のホスト格子を有している黄色から赤色を放射する蛍光体を使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一次光源の放射線を少なくとも部分的に変換する黄色から赤色を放射する蛍光体を用いる光源において、前記蛍光体がニトリドシリケートタイプ $M_x Si_y N_z : Eu$ [ここで、 M は Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn の群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属であり、かつ $z = 2/3x + 4/3y$ である] のホスト格子を有することを特徴とする、黄色から赤色を放射する蛍光体を用いる光源。

【請求項2】 $x = 2$ 及び $y = 5$ である、請求項1記載の光源。

【請求項3】 $x = 1$ 及び $y = 7$ である、請求項1記載の光源。

【請求項4】 M がストロンチウムである、請求項1記載の光源。

【請求項5】 M が前記群の少なくとも2つの金属の混合物である、請求項1記載の光源。

【請求項6】 Si が完全に又は部分的に Ge により置換されている、請求項1記載の光源。

【請求項7】 前記蛍光体の平均粒度が $0.5 \sim 5 \mu m$ である、請求項1記載の光源。

【請求項8】 光源が一次放射線を放射し、かつ前記蛍光体の二次放射線が一次放射線による励起下に放射される、請求項1記載の光源。

【請求項9】 一次放射線が、青色、好ましくは $420 \sim 470 nm$ （ピーク波長）であり、かつ白色光を得るために、二次放射線及び場合により少なくとも1つの別の蛍光体の別の二次放射線と組み合わせる、請求項8記載の光源。

【請求項10】 少なくとも85、好ましくは90の演色評価数 R_a を有している、請求項9記載の光源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、黄色から赤色を放射する蛍光体を有する電氣的光源及び殊に専ら発光ダイオード（LED）に関する。蛍光体は、希土類で活性化された窒化ケイ素のクラスに属する。他の応用分野は、電灯、特に高輝度放電ランプ又は蛍光灯である。

【0002】

背景技術

Eu^{2+} でドープされた材料には、通常UV-青色放射が観察される（Blasse及びGrabmeier: Luminescent Materials, Springer Verlag, Heidelberg, 1994）。幾つかの研究は、可視スペクトルの緑及び黄色の部分における放射も可能であることを示している（Blasse: Special Cases of divalent lanthanide emission, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 33 (1996), p. 175; Poort, Blokpoel and Blasse: Luminescence of Eu^{2+} in Barium and Strontium Aluminate and Gallate, Chem. Mater. 7 (1995), p. 1547; Poort, Reijnhoudt, van der Kuip, and Blasse: Luminescence of Eu^{2+} in Silicate host lattices with Alkaline earth ions in a row, J. Alloys and Comp. 241 (1996), p. 75）。これまで、赤色の Eu^{2+} ルミネセンスは若干の例外的な場合にのみ、例えばアルカリ土類金属硫化物及び岩塩型の関連する格子（Nakao, Luminescence centers of MgS, CaS and CaSe Phosphors Activated with Eu^{2+} Ion, J. Phys. Soc. Jpn. 48(1980), p. 534）、アルカリ土類金属チオ没食子酸塩（Davalos, Garcia, Fouassier, and Hagenmuller, Luminescence of Eu^{2+} in Strontium and Barium Thiogallates, J. Solid. State Chem. 83 (1989), p. 316）及び若干のホウ酸塩（Diaz and Keszler: Red, Green, and Blue Eu^{2+} luminescence in solid state Borates: a structure-property relationship, Mater. Res. Bull. 31(1996), p. 147）において観察される。アルカリ土類金属ケイ素窒化物での Eu^{2+} ルミネセンスは、これまで $\text{MgSiN}_2 : \text{Eu}$ （Gaido, Dubrovskii, and Zykov: Photoluminescence of MgSiN_2 Activated by Europium, Izv. Akad. N

auk SSSR, Neorg. Mater. 10 (1974), p. 564; Dubrovskii, Zykov and Chernov
 ets: Luminescence of rare earth Activated MgSiN_2 , Izv. Akad. Nauk SSSR,
 Neorg. Mater. 17 (1981), p. 1421) 及び $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SiN}_2:\text{Eu}$ (Li
 m, Lee, Chang: Photoluminescence Characterization of $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SiN}_2:\text{Tb}$
 for Thin Film Electroluminescent Devices Application, Inorganic and Org
 anic Electroluminescence, Berlin, Wissenschaft und Technik Verlag, (1996
), p. 363) のみに報告されていた。双方ともスペクトルの緑及び緑／青色の部
 分の Eu^{2+} ルミネセンスが見いだされた。

【0003】

ニトリドシリケートタイプの新しいホスト格子は、アルカリ土類金属イオン ($\text{M}=\text{Ca}$ 、 Sr 及び Ba) が組み込まれた架橋 SiN_4 四面体の3次元ネットワ
 ークをベースとするものである。そのような格子は、例えば $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (
 Schlieper and Schlick: Nitridosilicate I, Hochtemperatursynthese und Kri
 stallstruktur von $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, Z. anorg. allg. Chem. 621, (1995), p. 103
 7)、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 及び $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (Schlieper, Millus and Schlick
 : Nitridosilicate II, Hochtemperatursynthesen und Kristallstrukturen von
 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ and $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, Z. anorg. allg. Chem. 621, (1995), p. 1380
) 及び $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ (Huppertz and Schnick: Edge-Sharing SiN_4 tetrahe
 dra in the highly condensed Nitridosilicate $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$, Chem. Eur. J. 3
 (1997), p. 249) である。格子のタイプは第1表に挙げられている。

【0004】

硫化物ベースの蛍光体 (例えばアルカリ土類金属硫化物) は、照明用途、特に
 LED用途にとってあまり望ましくない、それというのも、これらは封入する樹
 脂系と相互作用し、かつ部分的に加水分解作用を受けるからである。赤色を放射
 する Eu^{2+} で活性化されたホウ酸塩は、LEDの操作温度で、ある程度までの
 温度消光を既に示す。

【0005】

発明の開示

従って、先行技術の不利を取り除くことが本発明の対象である。改善された赤

の演色R9を有している光源を提供することが本発明の別の対象である。改善された全演色Raを有している光源を提供することも、更なる対象である。高演色を有している白色LEDを提供することが更なる対象である。

【0006】

少なくとも100℃までの特に高い安定性は、LED用途にとって望ましい。その典型的な操作温度は、約80℃である。

【0007】

これらの対象は請求項1の特徴部によって達成される。有利な実施態様は従属請求項中に見いだされうる。

【0008】

光源は、新しい黄色がかった赤色を放射する蛍光体を使用する。その吸収は、少なくとも青から緑色のスペクトル領域内にある。更に、これらは吸収下に蛍光放射を示す。これらの Eu^{2+} でドーピングされた発光材料は、黄色から赤色のスペクトル領域内での放射、特に長波長の赤、オレンジ又は黄色の放射を示す。これらの蛍光体は、ホスト格子としてアルカリ土類金属ケイ素窒化物材料をベースとしている。これらは、蛍光体として使用される場合には、特にLED用途に極めて有望である。これまで白色LEDは、青色を放射するダイオードを、黄色を放射する蛍光体と組み合わせることによって実現されていた。そのような組合せは、乏しい演色のみを有する。はるかに良好な性能は、多色（例えば赤－緑－青）系を使用することによって達成されてもよい。典型的には、新しい材料は、その放射極大が約520nmである緑色を放射する（又は黄色を放射する）蛍光体、例えばアルミン酸ストロンチウム $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ と共に使用されてもよい。

【0009】

詳細には、黄色から赤色を放射する蛍光体を用いる新しい光源は、ニトリドシリケートタイプ $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z : \text{Eu}$ [ここで、MはCa、Sr、Baの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属でありかつ $z = 2/3x + 4/3y$ である] のホスト格子を使用する。窒素の組み込みは、共有結合及び配位子場分裂の割合を増大させる。結果として、これは酸化物格子と比較してより長波長

に励起及び放射バンドの著しいシフトをもたらす。

【0010】

好ましくは、蛍光体は $x = 2$ 及び $y = 5$ であるタイプのものである。好ましい別の実施態様において、蛍光体は $x = 1$ 及び $y = 7$ であるタイプのものである。

【0011】

好ましくは、蛍光体中の金属Mはストロンチウムである、それというのも、生じる蛍光体が、黄色から赤色の相対的に短い波長を放射しているからである。こうして、効率は他の選択された金属Mの大部分と比較してかなり高い。

【0012】

別の実施態様において、蛍光体は成分Mとして異なる金属の混合物、例えばCa（10原子%）をBa（バランス）と一緒に、使用する。

【0013】

これらの材料は、UV及び青色の可視スペクトル（450nmを上回るまで）において高い吸収及び良好な励起、高い量子効率及び100℃までの低い温度消光を示す。

【0014】

一つ以上の他の蛍光体（赤及び緑）と共に、青色光を放射する一次源を有しているルミネセンス変換LEDに使用されることができる。別の応用分野は、コンパクトな蛍光灯、及び高輝度放電ランプにおけるバナジン酸イットリウムの代替物である。

【0015】

詳細な実施態様

Eu_2O_3 （純度99.99%を有する）、又はEu金属（99.99%）、Ba金属（>99%）；Sr金属（99%）、 Ca_3N_2 （98%）又はCa粉末（99.5%）及び Si_3N_4 （99.9%）を、商業的に入手可能な出発材料として使用した。Ba及びSrを、窒素雰囲気下での550及び800℃での焼成により窒化した。その後、 Ca_3N_2 又は窒化されたBa、Ca又はSrを、乳鉢中で粉砕し、かつ窒素雰囲気下に Si_3N_4 と化学量論的に混合した。Eu濃度は、アルカリ土類金属イオンに対して10原子%であった。粉末にした

混合物を、窒素／水素雰囲気下で水平管炉中で約1300～1400℃でモリブデンるつぼ中で焼成した。焼成後、粉末を、粉末X線回折（Cu、K α -線）によって特性決定し、これは全ての化合物が形成されたことを示した。

【0016】

ドーブされていないBa₂Si₅N₈、Ca₂Si₅N₈及びBaSi₇N₁₀は、灰色がかった白色粉末である。これらのドーブされていない、希土類で活性化された窒化ケイ素は、可視範囲（400～650nm）における高い反射及び250～300nmの間の反射の強い低下を示している（図1及び2）。反射率の低下はホスト-格子吸収に起因している。Euでドーブされた試料は、オレンジ-黄色であるBaSi₇N₁₀:Euを除いて、オレンジ-赤色である（第1表）。強い着色は、Eu²⁺でドーブされ、希土類で活性化された窒化ケイ素に特有のものであり、かつこれらの材料を興味深いオレンジ-赤色の蛍光体にする。Ba₂Si₅N₈:Euの反射スペクトルの典型的な例は、Euのために吸収がホスト-格子吸収に重ね合わされ、かつ500～550nmまで広がることを示している（図1）。これは、これらの化合物の赤-オレンジ色を説明する。類似した反射スペクトルは、Sr₂Si₅N₈:Eu及びCa₂Si₅N₈:Euに観察された。

【0017】

BaSi₇N₁₀:Euでは、Euの吸収は可視部分（図2）をそれほど離れておらず、これはこの化合物のオレンジ-黄色を説明する。

【0018】

全ての試料は、可視スペクトルのオレンジ-赤の部分において放射極大を有しているUV励起下に有効なルミネセンスを示している（第1表参照）。放射スペクトルの2つの典型的な例は、図3及び4において参照されうる。これらは、放射がBaSi₇N₁₀:Euの660nmまでの極大を有している超長波長（Eu²⁺放射のため）であることを示している（図4）。励起バンドは、N³⁻を含んでいる格子に期待され得るように、低エネルギーでのEu²⁺の5dバンドの重心及びEu²⁺の5dバンドの強い配位子場分裂を生じる低いエネルギーで観察される（van Krevel, Hintzen, Metselaar, and Meijerink: Long Wavelength

th Ce^{3+} -luminescence in Y-Si-O-N Materials, J. Alloys and Comp. 168 (1998) 272)。

【0019】

これらの材料は、低エネルギー励起バンドのために、青色光を赤色光に変換することができるので、これらが、例えば、赤色、黄色及び／又は緑色を放射する蛍光体と組み合わせた一次の青色を放射するLED（典型的にはGaN又はInGaN）をベースとする、白色光源に適用されてもよい。

【0020】

【表1】

第1表：

化合物	結晶構造	色	放射極大 (nm)*
$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$	単斜晶系	オレンジ-赤	600 ~ 630
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$	斜方晶系	オレンジ-赤	610 ~ 650
$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$	斜方晶系	オレンジ-赤	620 ~ 660
$\text{BaSi}_7\text{N}_{10}\text{:Eu}$	単斜晶系	オレンジ-黄	640 ~ 680

【0021】

*製造条件及び活性化剤の濃度に依存しており；Eu-濃度の典型的な値は、アルカリ土類金属イオンMと比較して1～10%の間を変化しうる

これらの放射極大は、長波長側に異常に離れる。特別な1つの例はタイプ $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$ の蛍光体である。その放射スペクトルは図5に示されている。

【0022】

Mを現実化するための別の実施態様はZnの使用である。これは、完全に又は部分的にBa、Sr又はCaに置換することができる。

【0023】

完全に又は部分的にSiを置換するための更なる実施態様はGeである。具体的な実施態様は、 $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Ge}_5\text{N}_8$ である。

【0024】

更に、複数の特別な例が、研究されている。

【0025】

赤色を放射する蛍光体 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ の製造条件及び光学特性を研究した。最適化法は約70%の量子効率を示した。試料中の Eu^{2+} 濃度及び加熱条件に応じて、放射は610～650nmの間で整調可能である。400nm及び460nmでの吸収は高く（15～40%のみの反射）、かつ80℃でのルミネセンスの温度消光は低い（4%のみ）。蛍光体の粒度は粉碎せずに5 μm 未満である。これらの特性は、この蛍光体を、特にUV及び青色LEDの双方における適用にとって極めて興味深いものにする。

【0026】

窒化物合成のためには、出発材料は Si_3N_4 （99.9%（主に α -相）、Alfa Aesar）、Sr金属（樹枝状片99.9%、Alfa Aesar）及び Eu_2O_3 （4N）である。Sr金属は窒化されなければならない、かつ Eu_2O_3 の代わりにEu金属を使用する場合には、これも窒化されなければならない。

【0027】

Sr金属を、アルゴングローブボックス中で、アガース (agath) 乳鉢中で手で粉碎しかつ N_2 下に800℃で窒化する。これは、80%を上回る窒化をもたらす。

【0028】

再び粉碎した後に、 Si_3N_4 及び Eu_2O_3 と共に、窒化された金属を粉碎し、かつグローブボックス中で再び手で混合する。この混合物の加熱は、典型的には以下のパラメータを有する：

800℃まで18℃/分、

800℃で5時間

T_{end} （1300～1575℃）まで18℃/分

T_{end} （1300～1575℃）で5時間

H_2 （3.75%）/ N_2 400l/h

$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 試料を、出発材料として Ca_3N_2 で製造した。

【0029】

全ての試料の概要は、第1表に与えられている。典型的には、試料をまず最初

に800℃で加熱し、ついで、これらを高められた温度で(1300～1600℃)、同じサイクルで二回加熱した。ついで試料を粉砕し(空気下でのミル)、ふるいにかけて測定した。

【0030】

【表2】

第1表：(Ca,Sr)₂Si₅N₈:Eu²⁺ 試料の加熱サイクルのパラメータ

コード	Ca/sr	Eu ²⁺ (%)	時間 1 (h)	温度 1 (°C)	時間 2 (h)	温度 2 (°C)
EC/HU 31/00	Ca	10	5	800	5	1400
EC/HU 42/00	Ca	1	5	800	5	1565
EC/HU 41/00	Ca0.4Sr1.4	10	5	800	5	1565
EC/HU 62/00	Sr	1	5	800	5	1400
EC/HU 63/00	Sr	2	5	800	5	1400
EC/HU 64/00	Sr	3	5	800	5	1400
EC/HU 65/00	Sr	5	5	800	5	1400
EC/HU 66/00	Sr	8	5	800	5	1400
EC/HU 67/00	Sr	10	5	800	5	1400

【0031】

この加熱後に得られる試料は、Sr₂Si₅N₈ 試料を含んでいる10%のEu²⁺のために、濃いオレンジ色を示す。Eu²⁺が少なくなるにつれて、色はより弱くなる。Ca試料は黄－オレンジ色を有する。

【0032】

興味深い別の特徴も存在する：粉末粒子は、約0.5～5μmの間の平均粒度d₅₀で極めて小さく、典型的な値がd₅₀=1.3μmである。小さい粒度は、発光材料を有しているLEDの加工のために有利である。例えば、これらは樹脂中で均質な分布を可能にする。

【0033】

【表3】

第2表：(Ca,Sr)₂Si₅N₈:Eu²⁺ 試料の光学的データ

コード	Ca/Sr	Eu ²⁺ (%)	放射 極大 (nm)	反射 400 (%)	反射 460 (%)	QE (%)	x	y
EC/HU 31/00	Ca	10	619	12	19	26	0.600	0.396
EC/HU 42/00	Ca	1	603	47	58	37	0.555	0.436
EC/HU 41/00	Ca0.4 Sr1.4	10	660	17	22	59	0.636	0.354
EC/HU 62/00	Sr	1	609	53	58	70	0.602	0.393
EC/Hu 63/00	Sr	2	618	43	48	73	0.615	0.381
EC/Hu 64/00	Sr	3	621	36	41	72	0.622	0.374
EC/Hu 65/00	Sr	5	624	26	32	67	0.632	0.365
EC/HU 66/00	Sr	8	636	21	26	67	0.641	0.356
EC/HU 67/00	Sr	10	644	17	22	64	0.642	0.354

【0034】

第2表に関して、全ての試料を、典型的にはまず最初に、すでに上記で概説されるように、第一サイクル（例えば800℃、5時間）において加熱した。

【0035】

第2表に含まれているのは、放射極大の位置、平均波長、400及び460 nmでの反射、量子効率及び最終的なx及びy色座標である。

【0036】

第2表からは、純粋なCa試料がSr試料ほど有利でないことが引き出される。Sr-Ca化合物が、純粋なSr化合物のそれよりも大きい放射波長を有することは意外である。

【0037】

特別な例は、図6～8に示されている。図6は、3% Euの割合及び72%の量子効率を有している試料HU 64/00 (Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺)のエネルギー分布（任意の単位）及び反射（パーセント）を示している。図7は、5% Euの割合及び67%の量子効率を有している試料HU 65/00 (Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺)のエネルギー分布（任意の単位）及び反射（パーセント）を示している。図8は、1% Euの割合及び37%の量子効率を有している試料HU 42/00 (Ca₂Si₅N₈:Eu²⁺)のエネルギー分布（

任意の単位) 及び反射 (パーセント) を示している。

【0038】

光源の特別な例は、原理が十分公知である白色LEDである、例えば米国特許第5998925号又は同第6066861号明細書参照。これは、青色を放射する一次光源 (ピーク放射約380~470nm)、好ましくは、その放射線が樹脂及び少なくとも1つの蛍光体をベースとする変換材料により部分的に吸収される(In)GaN-チップを使用する。改善された演色は、一次光源の青色光用の2個又は3個の変換蛍光体を用いる白色LED用に得られることができる。実施態様は、480~600nmの範囲の主放射を有している第一の蛍光体、例えばイットリウムベースのガーネット、チオ没食子酸塩及び/又はクロロシリケートを、600nmを上回り、好ましくは650nmを上回る主放射を有している発明性のある新しいタイプの希土類で活性化された窒化ケイ素の第二の蛍光体と一緒に含有していてもよい。異なる蛍光体の放射間の一部の重複は、600~650nmの間に存在していてよい。殊に、第一の蛍光体YAG:Ce (黄色) 及び第二の蛍光体M₂Si₅N₈:Eu²⁺ (赤色) と一緒に420~470nm (ピーク波長) の間の一次放射に基づく白色LEDを用いることにより、85まで及び約90の演色Raさえもが、混合物の詳細及びMの選択に応じて得られた。

【0039】

更に一層改善するには、より緑がかった放射 (最大約490nm) を有している第一の蛍光体により得られる。

【0040】

別の概念は、3個の蛍光体 (RGB概念) を励起させるためのUV放射線を放射する一次光源であり、その際、赤成分は、発明性のある新しいタイプの、希土類で活性化された窒化ケイ素の蛍光体であり、緑及び青成分は、上記で概説した十分公知の蛍光体である。

【0041】

その上、発明性のある新しい蛍光体は、その光が、Euでドーパされた発明性のあるタイプの希土類で活性化された窒化ケイ素の窒化物蛍光体により完全に変

換された、約380～480nmのピーク放射の一次光源（好ましくはInGaN-チップ）をベースとしていてよい高度に安定な赤色又はオレンジ色又は黄色を放射するLEDを創製するのに使用されることができる。

【0042】

図9は、幾つかの白色LEDのスペクトル放射を示している。これらは、チップをカバーするエポキシ樹脂内で部分的に変換された460nmのピーク放射波長を有している一次放射線を放射するInGaN-チップをベースとしている。

【0043】

白色光用の光源の略示構成は、図10に明確に示されている。光源は、ピーク放射波長460nmを有しているタイプInGaNの半導体素子（チップ1）及びボンディングワイヤ14を含めて第一及び第二の電氣的端子2、3、その際半導体素子はベーシックハウジング8内の凹所9の領域中に包埋されており、これは光を透過しない。ハウジング8と凹所9との間の境界は、チップ1から放射される青色の一次放射線の反射板として利用される壁である。凹所9は、主成分としてエポキシ注型樹脂及び蛍光体顔料6（15質量%未満のマス5）を含むポツチングマス5で充填されている。更に少量が、とりわけメチルエーテル及びエーロジル(aerosil)により供給される。

【0044】

幾つかの実施態様の樹脂は、異なる蛍光体組成物を含む。詳細には、YAG:Ce蛍光体により一次放射された青色光のみの変換をベースとする標準の白色LEDが参照される。その比率は、樹脂3.6質量%である（曲線1）。YAG:Ceに加えて $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ を含む3つの実施態様を研究した。変換蛍光体の全割合を一定に（3.6%）保持しながら、0.25% YAG:Ceの量を $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ により置換した、曲線2参照。この量の $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ を、更に0.5%（曲線3）及び0.75%（曲線4）に増大させた。これらの演色Raは、リファレンス（曲線1）に対して6%（曲線2）、10%（曲線3）及び12%（曲線4）により顕著に改善された。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ドーブされていない $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 及び $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の拡散反射スペクトル図。

【図2】

ドーブされていない $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ 及び $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ の拡散反射スペクトル図。

【図3】

$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の放射スペクトル図。

【図4】

$\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ の放射スペクトル図。

【図5】

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の一実施態様の放射スペクトル図。

【図6】

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の一実施態様の放射スペクトル図。

【図7】

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の一実施態様の放射スペクトル図。

【図8】

$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の放射スペクトル図。

【図9】

白色LEDの放射スペクトル図。

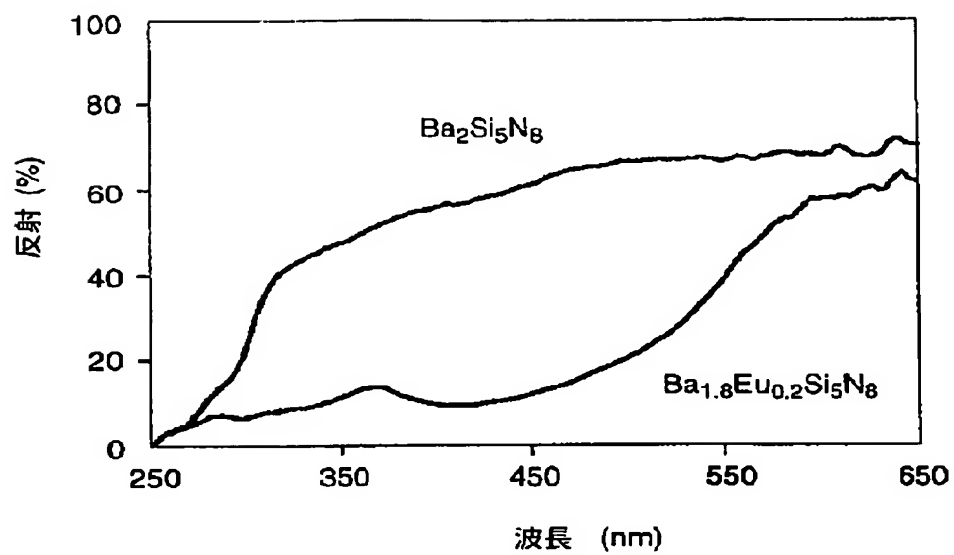
【図10】

白色光の光源として利用される半導体素子を示す略示図。

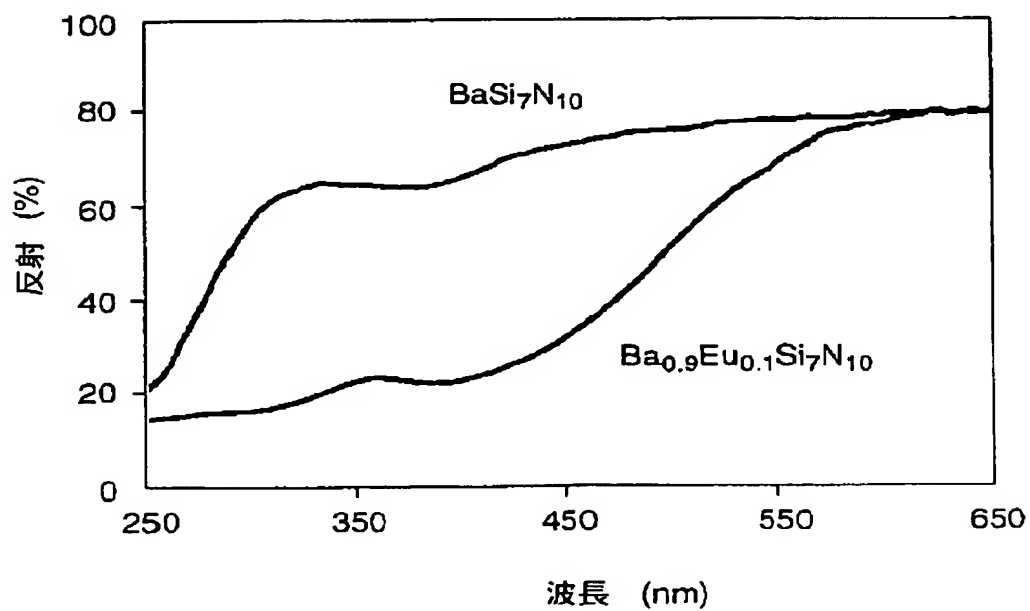
【符号の説明】

1 チップ、 2、3 電氣的素子、 5 マス、 6 蛍光体顔料、 8
ハウジング、 9 凹所、 14 ボンディングワイヤ

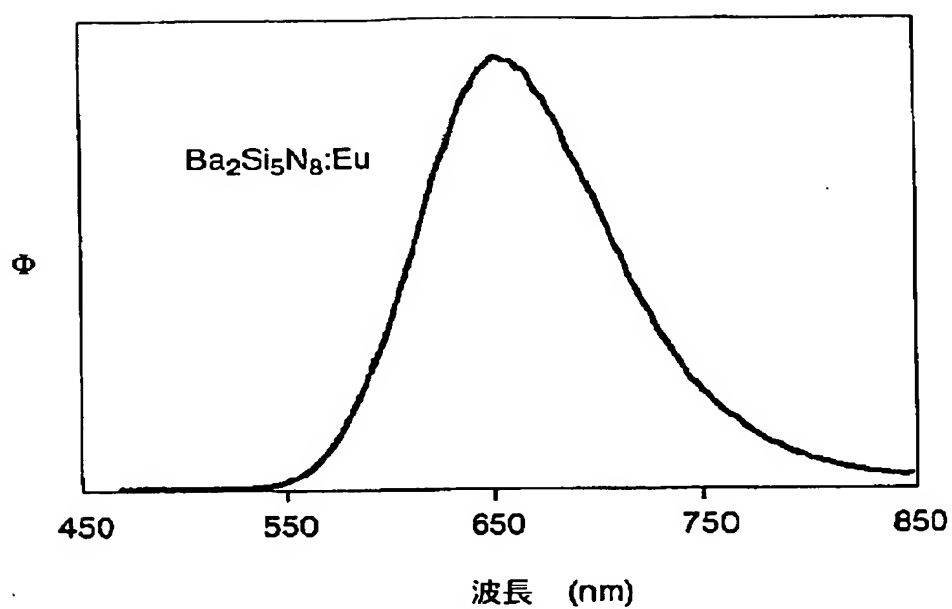
【図 1】



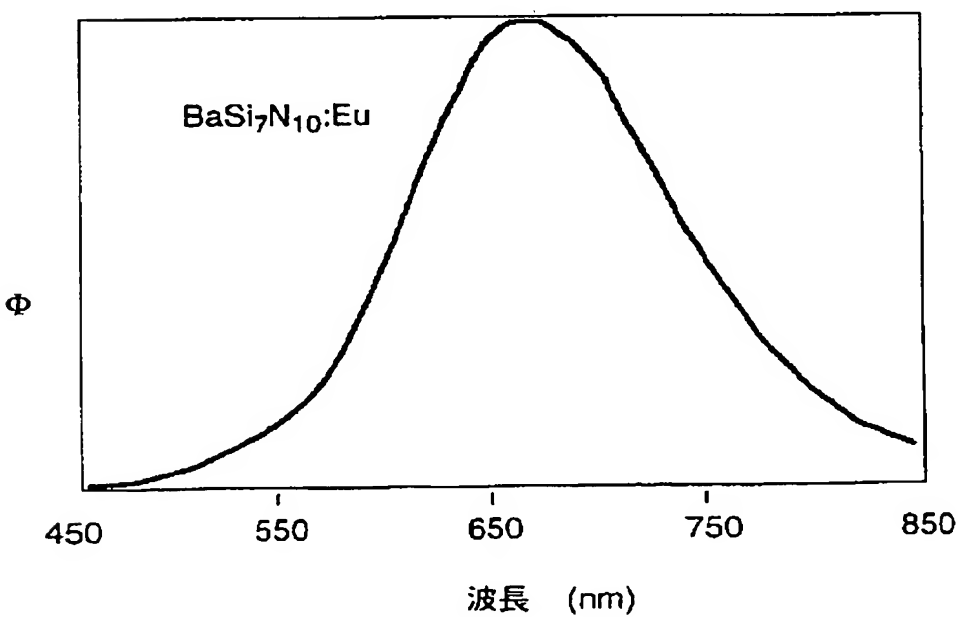
【図 2】



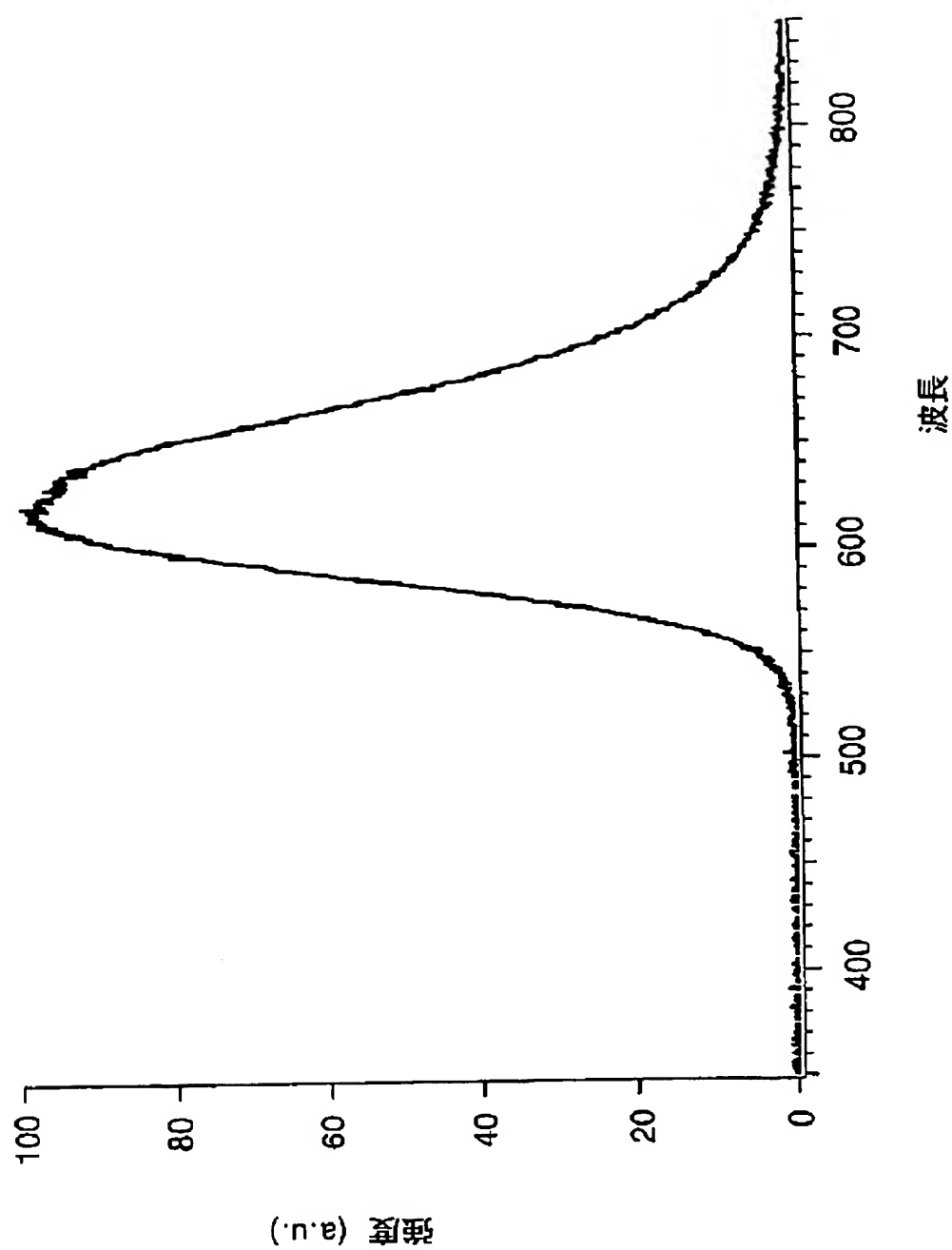
【図3】



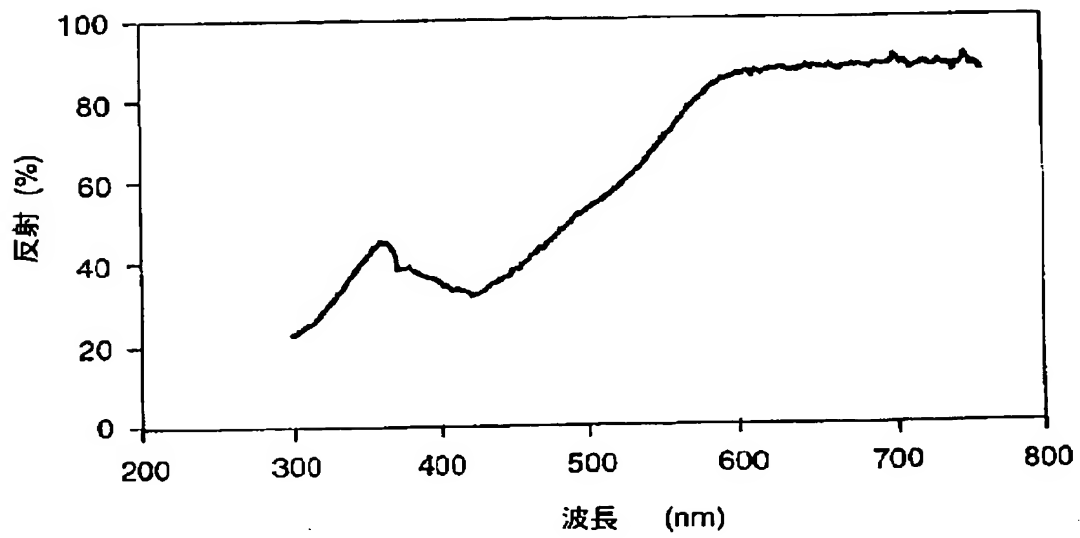
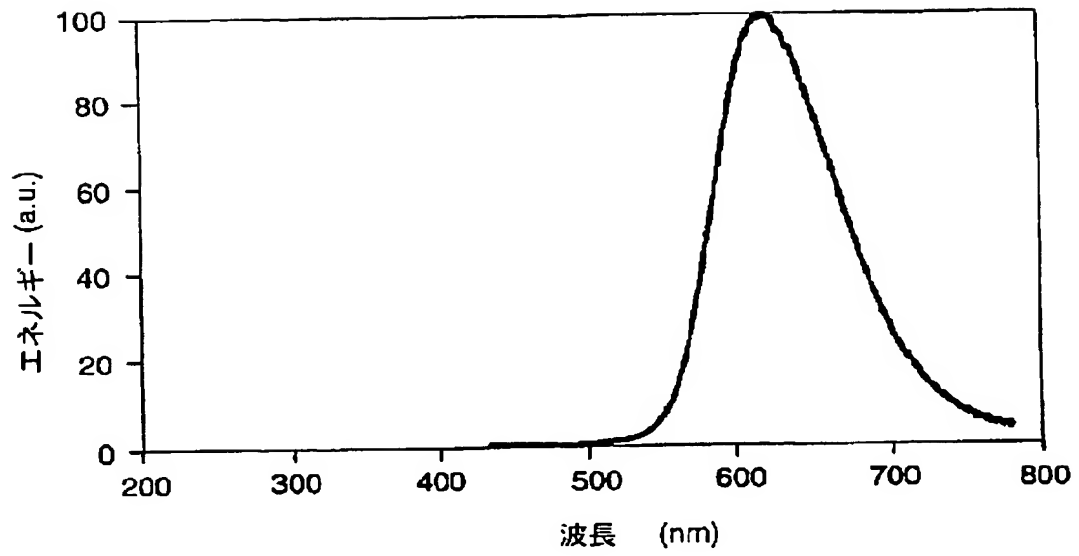
【図4】



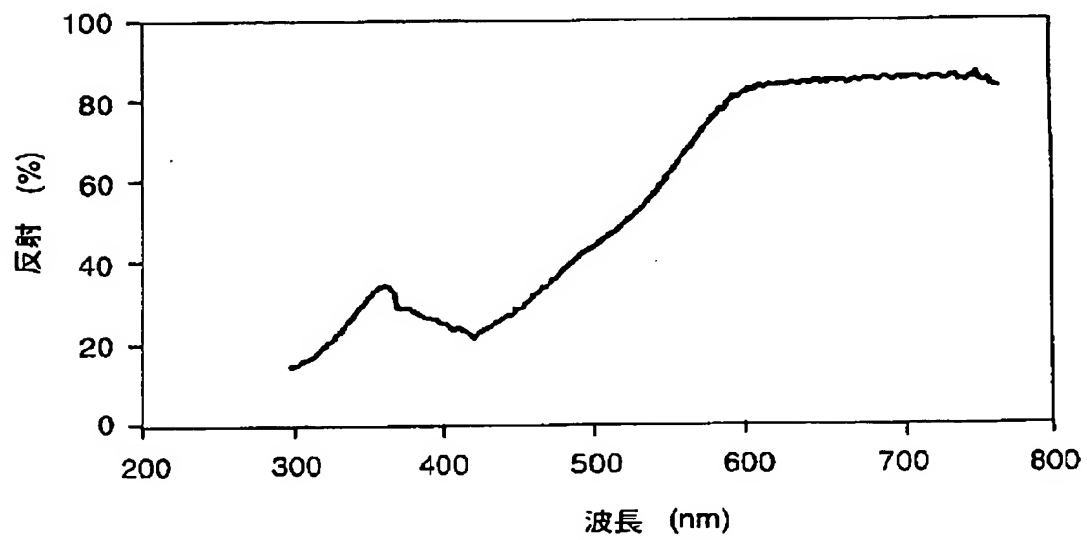
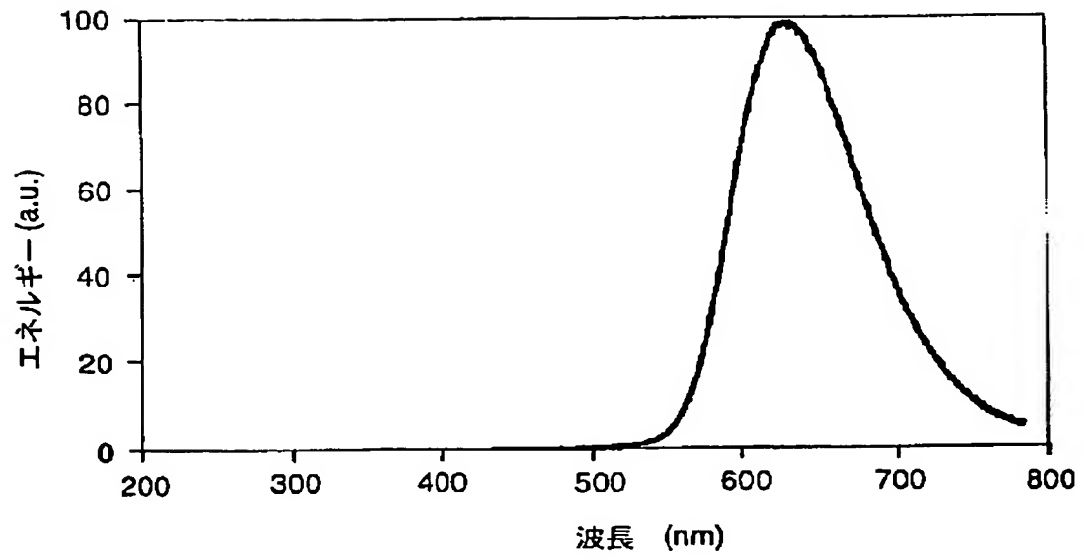
【図5】



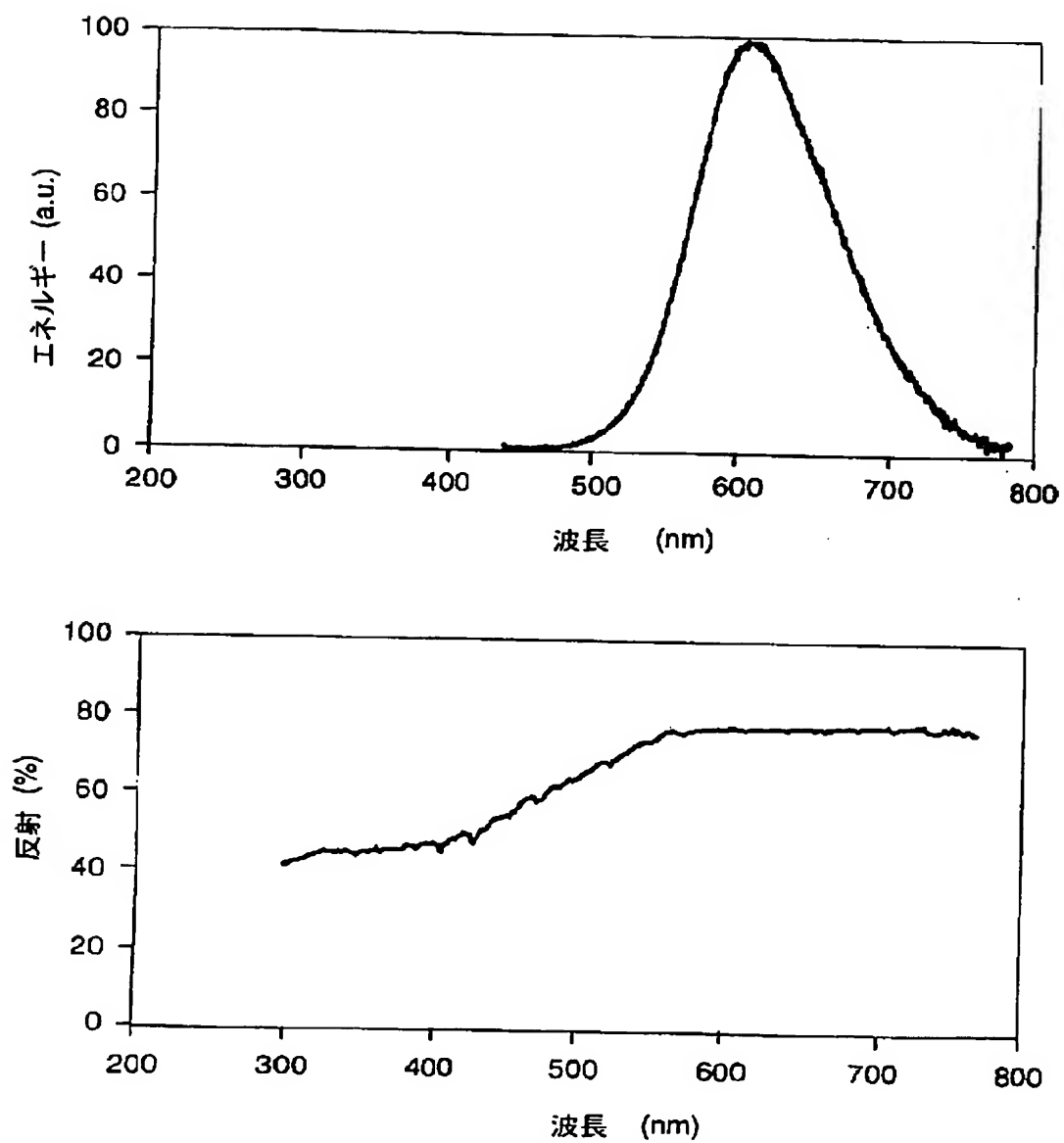
【図6】



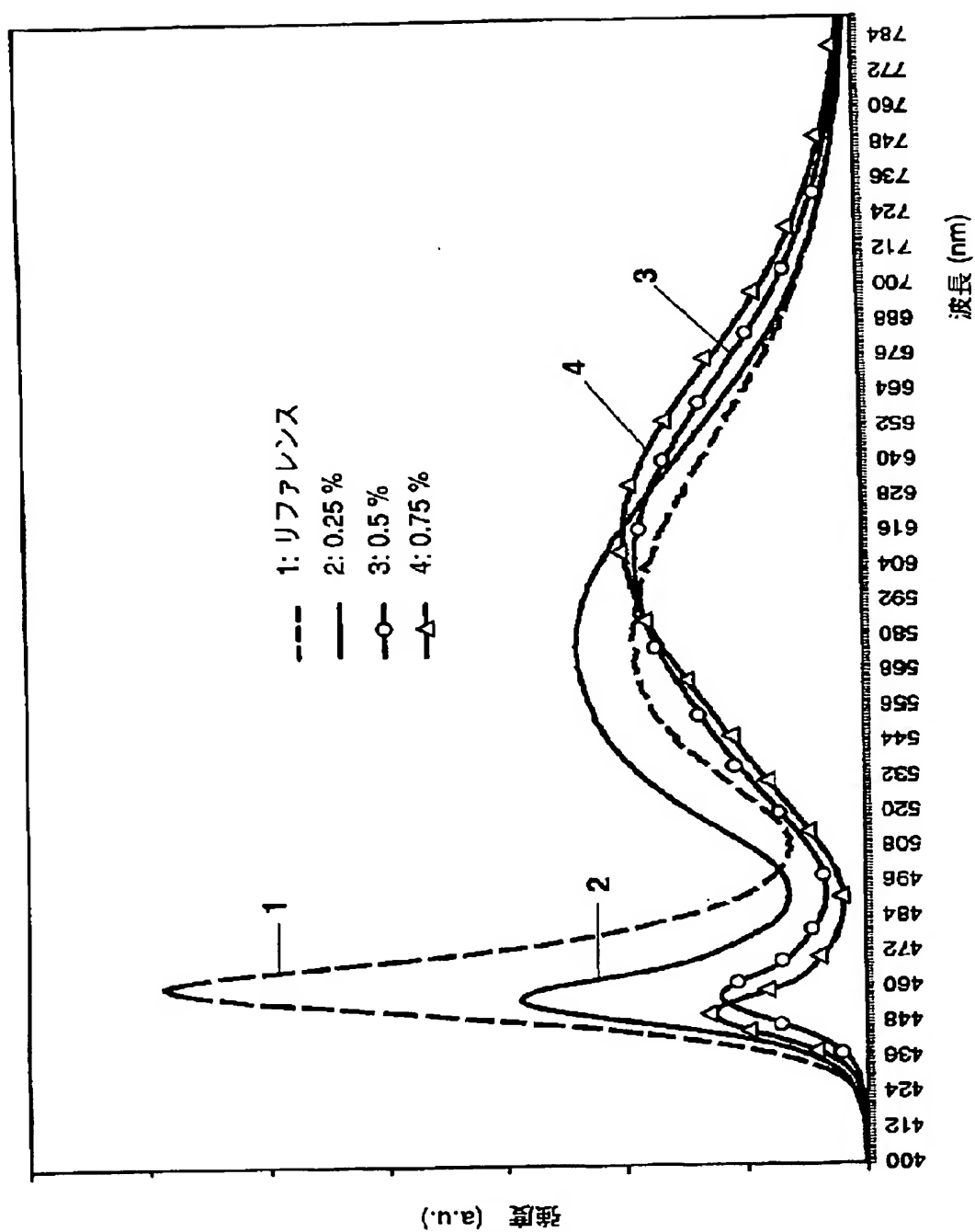
【図7】



【図8】



【図6】



【図10】

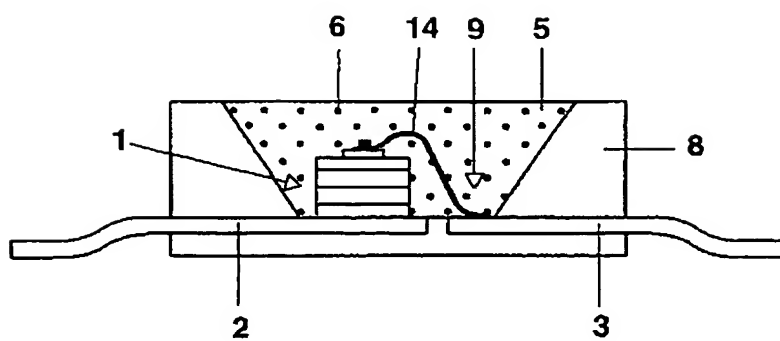


FIG. 10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 00/12046		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K11/79		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) INSPEC, WPI Data, PAJ, EPO-Internal, IBM-TDB, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
	Relevant to claim No.	
A	<p>SOON-SEOK LEE ET AL: "Development and luminescent characteristics of CaSiN/sub 2/ based phosphors" JOURNAL OF THE INSTITUTE OF ELECTRONICS ENGINEERS OF KOREA D, OCT. 1999, INST. ELECTRON. ENG. KOREA, SOUTH KOREA, vol. 36-D, no. 10, pages 31-36, XP002136109 ISSN: 1226-5845 page 31</p>	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 March 2001	Date of mailing of the international search report 19/03/2001	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Drouot-Onillon, M-C	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

フロントページの続き

- (72) 発明者 ギュンター ヴァイトウル
 ドイツ連邦共和国 レーゲンスブルク プ
 ラシュヴェーク 3
- (72) 発明者 ゲオルク ボーグナー
 ドイツ連邦共和国 ハインスアッカー ア
 ム ザントビューゲル 12
- (72) 発明者 ハー テー ヒンツェン
 オランダ国 エムペー エイントホーフェ
 ン エステーオー 2. 26 ピーオーボッ
 クス 513 エイントホーフェン ユニヴ
 アーシティ オブ テクノロジー ラボラ
 トリー オブ ソリッド ステイト アン
 ド マテリアルズ ケミストリー内
- (72) 発明者 イェー ウェー ハー ファン クレーフ
 エル
 オランダ国 エムペー エイントホーフェ
 ン エステーオー 2. 41 ピーオーボッ
 クス 513 エイントホーフェン ユニヴ
 アーシティ オブ テクノロジー ラボラ
 トリー オブ ソリッド ステイト アン
 ド マテリアルズ ケミストリー内
- (72) 発明者 イーエル ヘー ボッティ
 オランダ国 エムアー フェンロー ピー
 オーボックス 101 オーセ テクノロジ
 ーズ ベスローテン フェンノートシャッ
 プ内 ディパートメント デーペーエス
 エーペー 1
- F ターム(参考) 4H001 CA07 XA07 XA14 XA20 XA30
 XA32 XA38 XA56 YA63
 5F041 AA11 CA34 CA40 DA07 DA19
 DA36 DA44 EE25